

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-248668

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 15/08

(21)Application number : 07-047169

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 07.03.1995

(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSHI  
SUGIYAMA SEIICHI  
FURUSAWA HIROKO  
TAKAGIWA HIROYUKI

### (54) IMAGE FORMING METHOD

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the generation of selective development so as to prevent reduction in image density or fog in an initial stage in an image forming method based on a two-component developing method using an insulating carrier.

CONSTITUTION: In an image forming method using a developer consisting of at least an insulating carrier, in which a volume specific resistance is  $10^{12}\Omega\text{cm}$  or more, and a toner, a volume average grain diameter ( $D_{s50}$ ) and a percentage ( $S_{6.35}$ ) by number for a grain with a diameter of  $6.35\mu\text{m}$  or less for a toner, which is used in a starting toner, and a volume average grain diameter ( $D_{a50}$ ) and a percentage ( $A_{6.35}$ ) by number for a grain with a diameter of  $6.35\mu\text{m}$  for an auxiliary toner satisfy the following relationship;  $1.15 \geq D_{s50}/D_{a50} \geq 1.00$ ,  $0.80 \geq S_{6.35}/A_{6.35}$ .  $D_{s50}=6.0-10.0\mu\text{m}$ ,  $A_{6.35}=10-70$ .

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-248668

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	
15/08	5 0 7		15/08	5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-47169

(22)出願日 平成7年(1995)3月7日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 杉山 誠一

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 古沢 広子

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 絶縁性キャリアを用いた二成分現像法による画像形成方法に於いて、選択現像の発生を防止し、初期の画像濃度低下やかぶりを防止する。

【構成】 少なくとも体積固有抵抗が $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上の絶縁性キャリアとトナーとからなる現像剤を用いる画像形成方法に於いて、該現像剤に於けるスタート用現像剤中に使用されるトナーの体積平均粒径 ( $D_{s50}$ ) と  $6.35\mu\text{m}$ 以下の個数% ( $S_{6.35}$ ) と、補給用トナーの体積平均粒径 ( $D_{a50}$ ) と  $6.35\mu\text{m}$ 以下の個数% ( $A_{6.35}$ ) との間に下記関係式がなりたつことを特徴とする画像形成方法。

$$1.15 \geq D_{s50} / D_{a50} \geq 1.00$$

$$0.80 \geq S_{6.35} / A_{6.35}$$

(なお、 $D_{s50} = 6.0 \sim 10.0\mu\text{m}$ 、 $A_{6.35} = 10 \sim 70$ である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも体積固有抵抗が  $10^{12} \Omega \text{cm}$  以上の絶縁性キャリアとトナーとからなる現像剤を用いる画像形成方法に於いて、該現像剤に於けるスタート用現像剤中に使用されるトナーの体積平均粒径 ( $D_{s50}$ ) と  $6.35 \mu\text{m}$  以下の個数% ( $S_{6.35}$ ) と、補給用トナーの体積平均粒径 ( $D_{a50}$ ) と  $6.35 \mu\text{m}$  以下の個数% ( $A_{6.35}$ ) との間に下記関係式がなりたつことを特徴とする画像形成方法。

$$1.15 \geq D_{s50} / D_{a50} \geq 1.00$$

$$0.80 \geq S_{6.35} / A_{6.35}$$

(なお、 $D_{s50} = 6.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、 $A_{6.35} = 10 \sim 70$ である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法等を用いた複写機、プリンター等の画像形成方法に関し特にその現像剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、代表的な画像形成方法として電子写真法等の静電荷像現像法があり、静電荷像現像法の中には、一成分現像剤を用いるものと二成分現像剤を用いる画像形成方法とがある。

【0003】 二成分現像剤を用いる画像形成方法においては、キャリアとトナーとの摩擦帯電によりトナーが帯電され、感光体に形成された静電潜像を現像し、顕像化することで画像を形成する。本方法は帯電制御がキャリアとトナーの両面で制御することが可能であることから、現像特性が安定しており広い範囲で使用されている。

【0004】 この画像形成方法では、最初にキャリアとトナーとから構成されるスタート用現像剤を現像器中に投入し、ついで補給用トナーが使用によるトナー消費に従って補給する（キャリア自体は消費されないことから、トナーのみが補給される）。これにより常に現像剤中には所定量のキャリアとトナーが混合された状態で存在し使用されるが、補給されたトナーにたいして適切な帯電を付与することが二成分現像を安定に行うためには必要である。

【0005】 二成分現像法は優れた方法であり、現在主流になっている現像法ではあるが、近年の画像形成法に対する要求は厳しく、その面からは更なる改良が要望されている。その一つとしていわゆる選択現像がおこりやすく、特に絶縁性キャリアを使用した場合には大粒径のトナーより選択的に現像される現象が発生する。このため補給用トナーが補給される以前にスタート用現像剤中に存在する大粒径のトナーが減少し、キャリア表面に対するトナー粒子の隠ぺい性が高くなり、トナーの帯電量が増加することから、画像濃度が低下する問題を発生することがある。特開昭 59-220765 号公報では磁

気ブラシマークの発生を防止する目的でスタート用現像剤中のトナーの粒径と補給用トナーの粒径との関係を規定したものが提案されている。この方法でも初期の選択現像の発生を防止することは可能である。しかし、この提案では補給用トナーがスタートトナーと比較して  $1.5 \mu\text{m}$  以上大きくなっており、いわゆる解像度の変化が発生し、初期の画像が安定して形成されない。

【0006】 本発明は以上の問題を解決するために提案されたものである。

## 10 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 絶縁性キャリアを用いた二成分現像法による画像形成方法に於いて、選択現像の発生を防止し、初期の画像濃度低下を防止することのできる画像形成方法を提案することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は下記の構成を採ることによって達成される。

【0009】 少なくとも体積固有抵抗が  $10^{12} \Omega \text{cm}$  以上の絶縁性キャリアとトナーとからなる現像剤を用いる画像形成方法に於いて、該現像剤に於けるスタート用現像剤中に使用されるトナーの体積平均粒径 ( $D_{s50}$ ) と  $6.35 \mu\text{m}$  以下の個数% ( $S_{6.35}$ ) と、補給用トナーの体積平均粒径 ( $D_{a50}$ ) と  $6.35 \mu\text{m}$  以下の個数% ( $A_{6.35}$ ) との間に下記関係式がなりたつことを特徴とする画像形成方法。

$$1.15 \geq D_{s50} / D_{a50} \geq 1.00$$

$$0.80 \geq S_{6.35} / A_{6.35}$$

(なお、 $D_{s50} = 6.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、 $A_{6.35} = 10 \sim 70$ である。) すなわち、本発明では、小粒径トナーの存在量を低下することで、初期の選択現像の発生を防止することを見いだし、特に  $6.35 \mu\text{m}$  以下の小粒径トナーの存在量を減少することで発明を完成することができたものである。

【0011】 前記したごとく本発明は絶縁性キャリアを用いた場合の問題点を解決しようとするものであり、特に体積固有抵抗が  $10^{12} \Omega \text{cm}$  以上の抵抗を有する絶縁性キャリアを用いた場合に顕著な効果を発揮する。

## 【0012】

## 【作用】

40 (本発明のキャリアの構成) 本発明は絶縁性キャリアを用いた場合の問題点を解決しようとするものであり、絶縁性キャリアの作製には、多くの場合キャリアの核粒子に対して樹脂を被覆することにより、キャリアの体積固有抵抗を向上する方式が用いられている。

【0013】 本発明において被覆を行うための樹脂としては特に限定されず、抵抗の高い材料を使用することができる。具体的には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキ

シルメタクリレート等のメタクリル酸あるいはアクリル酸の誘導体、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルカルボン酸類、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等のハロゲン系単量体、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ペンタフルオロプロピルメタクリレート等のハロゲン含有アクリル酸あるいはメタクリル酸の誘導体等から構成されるビニル重合体（これらは共重合体でもよく、単独重合体でもよい）が挙げられる。

【0014】樹脂の被覆膜厚は0.1~10.0 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは0.5~5.0 $\mu$ mである。この膜厚が薄い場合には、抵抗の低下が発生し、膜厚が過多である場合にはこの膜を均一に保持することが困難となり、被覆樹脂の遊離が発生し、画像カブリ等の問題を発生する。

【0015】この体積固有抵抗は、静的抵抗で測定される値を示す。具体的には、200g/cm<sup>2</sup>荷重及び1000V/cmの電界下で、キャリア層の間の抵抗から下記算出式を用いて求められる。なお、測定環境は20℃/50%RHである。

【0016】体積固有抵抗( $\Omega$ cm) = (R×S) / t  
ここで、Rは抵抗( $\Omega$ )を示し、Sはキャリア試料の断面積(cm<sup>2</sup>)を示し、tはキャリア試料の厚み(cm)を示す。

【0017】キャリアを構成する核となる磁性粒子としては、鉄、Cu-Znフェライト、Cu-Mgフェライト、マグネタイト等の強磁性を有する粒子であれば全て使用することができる。また、磁性粒子は体積平均粒径で30~200 $\mu$ m、好ましくは35~150 $\mu$ mである。

【0018】本発明に於いて、キャリアを製造する方法としては特に限定されず、溶媒に樹脂を溶解した溶液を用いてキャリアの核粒子上に噴霧し乾燥する方式で核粒子に樹脂を被覆する方法や、キャリアの核粒子と被覆用樹脂の微粒子とを混合し、ついで機械的衝撃力を付与し被覆する方法、さらにはキャリア核粒子を被覆用樹脂粒子とを混合した後に、熱を加えて被覆する方法など、特に限定されない。また、樹脂層を積層被覆する方法も好ましく用いられる方式である。

【0019】（トナーの構成）トナーは結着樹脂と着色剤と必要に応じて使用されるその他の添加剤とを含有してなる。トナーを構成する結着樹脂としては特に限定されず、従来公知の種々の樹脂が用いられる。例えばスチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン/アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。トナーを構成する着色剤としては特に限定されず、従来公知の種々の材料が使用される。例えばカーボンブラック・ニグロシン染料・アニリンブルー・カルコイルブルー・クロムイエロー・ウルトラマリンブルー・デュポンオイルレッド・キノリンイエロー・メチレンブルークロライド・フタロ

シアニンブルー・マラカイトグリーンオキサレート・ローズベンガル等が挙げられる。その他の添加剤としては例えばサリチル酸誘導体・アゾ系金属錯体等の荷電制御剤、低分子量ポリオレフィン・カルナウバワックス等の定着性改良剤等が挙げられる。

【0020】また、流動性付与の観点から、無機微粒子を着色粒子トナーに添加してもよい。無機微粒子としてはシリカ・チタニア・アルミナ等の無機酸化物粒子が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。

【0021】トナーの粒径は、体積平均粒径で6.0~10.0 $\mu$ mである。本発明の効果は、体積平均粒径が小さい場合には小粒径トナー全体の量が増加し、本発明の効果が発揮されず、さらに、粒径が大きい場合には現像性の変化を与える小粒径トナー自体が少ないことから、本発明の効果が発揮されない。さらに、トナーの粒径分布としては、現像剤に於けるスタート用現像剤中に使用されるトナーの体積平均粒径(D<sub>s50</sub>)と6.35 $\mu$ m以下の個数%(S<sub>6.35</sub>)と、補給用トナーの体積平均粒径(D<sub>a50</sub>)と6.35 $\mu$ m以下の個数%(A<sub>6.35</sub>)との間に下記関係式がなりたつことが必要である。

【0022】 $1.15 \geq D_{s50} / D_{a50} \geq 1.00$   
 $0.80 \geq S_{6.35} / A_{6.35}$

なお、D<sub>s50</sub>=6.0~10.0 $\mu$ m、A<sub>6.35</sub>=10~70である。

【0023】また、本発明での粒径分布の測定方法は特に限定されるものではないが、コールターカウンターT A-II（コールター社製）を使用し測定された値が好適に使用される。

【0024】初期トナーと補給トナーとの体積平均粒径の比が1.15を越えると初期のトナーが大きくなりすぎ、画質、とくに細線の再現性が不良となる。また、1.00未満である場合には6.35 $\mu$ m以下の比率が0.80以下であることから、トナーの粒径分布を極めてシャープにする必要があり、実用性が無い。また、6.35 $\mu$ m以下の個数%の比が0.80よりも大きい場合には、初期の濃度低下を防止することができない。

【0025】（本発明の画像形成方法）特に限定されないが、好適な方法としては現像領域で感光体面と現像剤層が接触するいわゆる接触方式の現像に好適である。特に、絶縁性キャリアを用いた二成分磁気ブラシ接触現像に於いて効果を発揮する。この場合、現像剤の層厚は現像領域に於いて0.1~8mm、好適には、0.4~5mmである。また、感光体と現像剤担持体との間隙は、0.1~3.0mm、好ましくは、0.2~2.0mmである。

【0026】なお、感光体としては、特に限定されず、酸化亜鉛、セレン、砒素セレン、セレンテルル、アモル

ファスシリコン等の無機感光体や、有機感光体を使用することができる。近年では、廃棄物による汚染等の問題から、アモルファスシリコン感光体や有機感光体が好ましい。

#### 【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、「部」とは「重量部」を表す。

【0028】（トナー作製例）ポリエステル樹脂100部、カーボンブラック8部、低分子量（数平均分子量＝3200）ポリプロピレン5部を混合し、混練、粉碎、分級した後に、外添剤として疎水性シリカを0.8重量%添加しトナーを調製した。なお、下記にトナーの粒径分布を示す。

#### 【0029】

【表1】

トナー番号	体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.35 $\mu\text{m}$ 以下 (個数%)
トナー1	6.9	68.7
トナー2	7.2	45.9
トナー3	7.5	36.0
トナー4	7.8	37.8
トナー5	8.3	45.8
トナー6	8.8	31.1
トナー7	8.8	15.9

【0030】（キャリア作製例）体積平均粒径が65 $\mu\text{m}$ のCu-Znフェライト粒子に、スチレン-アクリル樹脂を膜厚が2.1 $\mu\text{m}$ となるように、樹脂を溶媒に溶解させた溶液を噴霧乾燥法を用いて被覆し、キャリア1を得た。

【0031】さらに、樹脂をメチルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートを用いて被覆し、キャリア（評価現像剤の組み合わせ）

2を得た。

【0032】（現像剤調製例）前記トナー及びキャリアを用いて現像剤を調製した。調製例を下記表に示す。

#### 【0033】

【表2】

現像剤番号	トナー番号	キャリア番号
現像剤1	トナー2	キャリア1
現像剤2	トナー3	キャリア1
現像剤3	トナー4	キャリア1
現像剤4	トナー5	キャリア1
現像剤5	トナー6	キャリア1
現像剤6	トナー7	キャリア1
現像剤7	トナー6	キャリア2
現像剤8	トナー7	キャリア2

【0034】（評価）感光体としてアモルファスシリコン感光体を使用し、現像剤層を3.8mm、感光体と現像剤担持体の間隙を1.9mmとした画像形成装置を用いて評価を行った。初期トナー（現像剤）と補給トナーとの組み合わせを下記表3に示す。評価は高温高湿環境（33℃/80%RH）にて10,000枚印字を連続で実施し、画像濃度の推移を比較した。原稿としては濃度が1.40の画像を用いて実施し、さらにカブリについても評価を実施した。いずれも500枚単位で濃度及びカブリを評価した。濃度は紙の濃度を0とする相対反射濃度であり、カブリも同様に紙の濃度を0.00とした相対濃度である。評価結果として、10,000枚の間での最大濃度差及び最大カブリ濃度を評価した。濃度測定にはマクベス濃度計RD-918を用いて測定した。

#### 【0035】

【表3】

評価番号	現像剤番号	補給トナー番号	Ds50/Da50	S6.35/A6.35
本発明1	現像剤1	トナー1	1.04	0.66
本発明2	現像剤2	トナー2	1.04	0.78
本発明3	現像剤5	トナー5	1.06	0.69
本発明4	現像剤6	トナー5	1.06	0.33
本発明5	現像剤7	トナー5	1.06	0.69
本発明6	現像剤8	トナー5	1.06	0.33
比較例1	現像剤1	トナー2	1.00	1.00
比較例2	現像剤3	トナー2	1.08	0.82
比較例3	現像剤4	トナー1	1.20	0.67
比較例4	現像剤2	トナー5	0.87	0.79

【0036】

【表4】

(評価結果)

評価番号	最大反射濃度差	最大カブリ濃度
本発明 1	0.01	0.000
本発明 2	0.01	0.000
本発明 3	0.02	0.000
本発明 4	0.01	0.000
本発明 5	0.01	0.000
本発明 6	0.01	0.000
比較例 1	0.12	0.000
比較例 2	0.09	0.001
比較例 3	0.02	0.005
比較例 4	0.03	0.006

【0037】本発明 1～6 は最大濃度差及び最大カブリ濃度の何れもが実用上問題ない特性値を示すが、比較例 1～4 は少なくとも何れかに問題があり、実用に適さないことがわかる。

【0038】

【発明の効果】本発明により、絶縁性キャリアを用いた二成分現像法による画像形成方法に於いて、選択現像の発生を防止し、初期の画像濃度低下、かぶりを防止することのできる画像形成方法を提案することが出来る。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高際 裕幸  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-248668

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

---

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
G03G 15/08

---

(21)Application number : 07-047169

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 07.03.1995

(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSHI  
SUGIYAMA SEIICHI  
FURUSAWA HIROKO  
TAKAGIWA HIROYUKI

---

(54) IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the generation of selective development so as to prevent reduction in image density or fog in an initial stage in an image forming method based on a two-component developing method using an insulating carrier.

CONSTITUTION: In an image forming method using a developer consisting of at least an insulating carrier, in which a volume specific resistance is  $10^{12}\Omega\text{cm}$  or more, and a toner, a volume average grain diameter ( $D_{s50}$ ) and a percentage ( $S_{6.35}$ ) by number for a grain with a diameter of  $6.35\mu\text{m}$  or less for a toner, which is used in a starting toner, and a volume average grain diameter ( $D_{a50}$ ) and a percentage ( $A_{6.35}$ ) by number for a grain with a diameter of  $6.35\mu\text{m}$  for an auxiliary toner satisfy the following relationship;  $1.15 \geq D_{s50}/D_{a50} \geq 1.00$ ,  $0.80 \geq S_{6.35}/A_{6.35}$ .  $D_{s50}=6.0-10.0\mu\text{m}$ ,  $A_{6.35}=10-70$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The image formation approach characterized by realizing the following relational expression in the image formation approach using the developer with which volume resistivity consists of the insulating carrier and toner more than 1012-ohmcm at least between the volume mean particle diameter (Ds50) of a toner, number % of pieces 6.35 micrometers [ or less ] (S6.35) used into the developer for a start in this developer, and the volume mean particle diameter (Da50) of the toner for supply, and number % of pieces 6.35 micrometers or less (A6.35).

1.15  $\geq Ds50/Da50 \geq 1.000.80 \geq S6.35/A6.35$  (in addition, it is 50= 6.0-10.0 micrometers of Ds(es), and A6.35=10-70.)

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the developer, especially concerning the image formation approaches of having used the xerography etc., such as a copying machine and a printer.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are the electrostatic-charge image developing-negatives methods, such as a xerography, as the typical image formation approach conventionally, and the image formation approach using the thing and two component developer which use a 1 component developer is in the electrostatic-charge image developing-negatives method.

[0003] In the image formation approach using a two component developer, a toner is charged by the frictional electrification of a carrier and a toner, and an image is formed by developing and developing the electrostatic latent image formed in the photo conductor. Since this approach can be controlled by both sides of a carrier and a toner by electrification control, it is stable and is used in the large range. [ of the development property ]

[0004] By this image formation approach, the developer for a start which consists of a carrier and a toner first is supplied in a development counter, subsequently the toner for supply follows the toner consumption by use, and it is supply \*\*\*\* (since the carrier itself is not consumed, only a toner is supplied). By this, into a developer, where the carrier and toner of the specified quantity are mixed, it is always existed and used, but it is required in order for giving so suitable electrification for the supplied toner to carry out 2 component development to stability.

[0005] Although it is the developing-negatives method which the 2 component developing-negatives method is an outstanding approach, and has become the current mainstream, the demand to an image formation method in recent years is severe, and the further amelioration is demanded from the field. It is easy to start the so-called selection development as one of them, and when especially an insulating carrier is used, the phenomenon developed more nearly alternatively than the toner of the diameter of a large drop occurs. For this reason, since the toners of the diameter of a large drop which exists in the developer for a start decrease in number, the concealment nature of a toner particle to a carrier front face becomes high and the amount of electrifications of a toner increases before supplying the toner for supply, the problem to which image concentration falls may be generated. In JP,59-220765,A, what specified the relation between the particle size of the toner in the developer for a start and the particle size of the toner for supply in order to prevent generating of a magnetic brush mark is proposed. It is possible to prevent generating of early selection development also by this approach. However, by this proposal, as compared with the start toner, 1.5 micrometers or more of toners for supply are large, the so-called change of resolution occurs, and an early image is stabilized and is not formed.

[0006] This invention is proposed in order to solve the above problem.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in proposing the image formation approach that generating of selection development can be prevented and an early image concentration fall can be prevented in the image formation approach by the 2 component developing-negatives method using an insulating carrier.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The technical problem of this invention is attained by taking the following configuration.

[0009] The image formation approach characterized by realizing the following relational expression in the image formation approach using the developer with which volume resistivity consists of the insulating carrier and toner more than 1012-ohmcm at least between the volume mean particle diameter (Ds50) of a toner, number % of pieces 6.35

micrometers [ or less ] (S6.35) used into the developer for a start in this developer, and the volume mean particle diameter (Da50) of the toner for supply, and number % of pieces 6.35 micrometers or less (A6.35).

[0010] Invention can be completed by finding out preventing generating of early selection development and decreasing the abundance of the diameter toner of a granule 6.35 micrometers or less especially by falling the abundance of the diameter toner of a granule, by  $1.15 \geq Ds50/Da50 \geq 1.000.80 \geq S6.35/A6.35$  (in addition, it is  $50 = 6.0-10.0$  micrometers of Ds(es), and  $A6.35 = 10-70.$ ), i.e., this invention.

[0011] As described above, this invention tends to solve the trouble at the time of using an insulating carrier, and remarkable effectiveness is demonstrated when the insulating carrier with which especially volume resistivity has the resistance more than 1012-ohmcm is used.

[0012]

[Function]

(Configuration of the carrier of this invention) This invention tends to solve the trouble at the time of using an insulating carrier, and the method which improves the volume resistivity of a carrier is used for production of an insulating carrier by covering resin to the nuclear particle of a carrier in many cases.

[0013] It is not limited especially as resin for covering in this invention, but the high ingredient of resistance can be used. Specifically, they are methacrylic acids, such as styrene, such as styrene and alpha methyl styrene, methyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl methacrylate, ethyl acrylate, butyl methacrylate, butyl acrylate, and cyclohexyl methacrylate. Or the vinyl polymerization object (a copolymer is sufficient as these and a homopolymer is sufficient as them) which consists of derivatives of halogen content acrylic acids, such as halogen system monomers, such as vinyl carboxylic acids, such as olefins, such as a derivative of an acrylic acid, ethylene, and a propylene, vinyl acetate, and benzoic-acid vinyl, vinylidene fluoride, and tetra-FUROOROCHINREN, tetrafluoro propyl methacrylate, and pentafluoro propyl methacrylate, or a methacrylic acid etc. is mentioned.

[0014] The covering thickness of resin has desirable 0.1-10.0 micrometers, and it is 0.5-5.0 micrometers more preferably. When this thickness is thin, the fall of resistance occurs, when thickness is excessive, it becomes difficult to hold this film to homogeneity, isolation of covering resin is generated, and problems, such as image fogging, are generated.

[0015] This volume resistivity shows the value measured by static resistance. Specifically, it asks under 200 g/cm<sup>2</sup> load and the electric field of 1000 V/cm using the following formula from resistance between carrier layers. In addition, measurement environments are 20 degrees C / 50%RH.

[0016] volume resistivity ( $\omega\text{cm}$ ) =  $(R \times S)/t$  -- here, R shows resistance ( $\omega$ ), S shows the cross section (cm<sup>2</sup>) of a carrier sample, and t shows the thickness (cm) of a carrier sample.

[0017] All can be used if it is the particle which has ferromagnetism, such as iron, a Cu-Zn ferrite, a Cu-Mg ferrite, and magnetite, as a magnetic particle used as the nucleus which constitutes a carrier. Moreover, 30-200 micrometers of magnetic particles are 35-150 micrometers preferably in volume mean particle diameter.

[0018] As the approach of manufacturing a carrier in this invention The approach of covering resin with the method which sprays on the nuclear particle of a carrier and dries using the solution which was not **\*\***(ed) especially limited but dissolved resin in the solvent to a nuclear particle, the approach of mixing the nuclear particle of a carrier, and the particle of the resin for covering, and subsequently giving and covering the mechanical-shock force, and after mixing the resin particle for covering for a carrier nuclear particle further, the approach of applying and covering heat etc. is not limited especially. Moreover, it is the method with which the approach of carrying out laminating covering of the resin layer is also used preferably.

[0019] (Configuration of a toner) A toner comes to contain binding resin, a coloring agent, and the additive of others which are used if needed. It is not limited especially as binding resin which constitutes a toner, but well-known various resin is used conventionally. For example, styrene resin, acrylic resin and styrene / acrylic resin, polyester resin, etc. are mentioned. It is not limited especially as a coloring agent which constitutes a toner, but well-known various ingredients are used conventionally. For example, a carbon black Nigrosine color and aniline-bule cull coil blue chrome yellow ultra marine blue E. I. du Pont de Nemours oil red quinoline yellow methylene-blue chloride copper-phthalocyanine-blue malachite-green-oxalate rose bengal etc. is mentioned. As other additives, fixable amelioration agents, such as electric charge control agents, such as for example, salicylic acid derivatives, an azo system metal complex, etc., and low-molecular-weight polyolefine carnauba wax, etc. are mentioned.

[0020] Moreover, a non-subtlety particle may be added from a viewpoint of fluid grant to a coloring particle toner. As a non-subtlety particle, inorganic oxide particles, such as a silica titania alumina, are desirable, and, as for these inorganic particle, it is still more desirable that hydrophobing processing is carried out by the silane coupling agent, the titanium coupling agent, etc.

[0021] The particle size of a toner is 6.0-10.0 micrometers in volume mean particle diameter. When volume mean particle diameter is small, the amount of the whole diameter toner of a granule increases the effectiveness of this invention, the effectiveness of this invention is not demonstrated, and since there are few diameter toners of a granule itself which gives change of development nature when particle size is still larger, the effectiveness of this invention is not demonstrated. Furthermore, it is required to realize the following relational expression between the volume mean particle diameter ( $Ds_{50}$ ) of a toner, number % of pieces 6.35 micrometers [ or less ] ( $S_{6.35}$ ) used into the developer for a start in a developer as particle size distribution of a toner, and the volume mean particle diameter ( $Da_{50}$ ) of the toner for supply, and number % of pieces 6.35 micrometers or less ( $A_{6.35}$ ).

[0022] It is  $1.15 \geq Ds_{50}/Da_{50} \geq 1.000.80 \geq S_{6.35}/A_{6.35}$  in addition  $50 = 6.0-10.0$  micrometers of  $Ds(es)$ , and  $A_{6.35} = 10-70$ .

[0023] Moreover, although there is especially no measuring method of the particle size distribution in this invention what is limited, the value measured using Coulter counter TA-II (coal tar company make) is used suitably.

[0024] If the ratio of the volume mean particle diameter of an initial toner and a supply toner exceeds 1.15, an early toner will become large too much and the repeatability of image quality, especially a thin line will serve as a defect. Moreover, since the ratio of 6.35 micrometers or less is 0.80 or less when it is less than 1.00, it is necessary to make particle size distribution of a toner into Sharp extremely, and is impractical. Moreover, when number% of pieces 6.35 micrometers or less of ratio is larger than 0.80, an early concentration fall cannot be prevented.

[0025] (The image formation approach of this invention) Although not limited especially, it is suitable for the so-called development of the contact method with which a photo conductor side and a developer layer contact in a development field as a suitable approach. Especially, effectiveness is demonstrated in the 2 component MAG brush contact development using an insulating carrier. In this case, the thickness of a developer is 0.4-5mm suitably 0.1-8mm in a development field. Moreover, the gap of a photo conductor and developer support is 0.2-2.0mm preferably 0.1-3.0mm.

[0026] In addition, especially as a photo conductor, it is not limited but inorganic photo conductors, such as a zinc oxide, a selenium, an arsenic selenium, a selenium tellurium, and an amorphous silicon, and an organic photo conductor can be used. The amorphous silicon photo conductors from a problem and organic photo conductors, such as contamination according to trash at recent years, are desirable.

[0027]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained to a detail, the mode of this invention is not limited to this. In addition, the "weight section" is expressed as the "section."

[0028] (Example of toner production) After mixing and classifying [ kneaded, ground and ] the polyester resin 100 section, the carbon black 8 section, and the low-molecular-weight (number average molecular weight = 3200) polypropylene 5 section, the hydrophobic silica was added 0.8% of the weight as an external additive, and the toner was prepared. In addition, the particle size distribution of a toner is shown below.

[0029]

[Table 1]

トナー番号	体積平均粒径 ( $\mu m$ )	6.35 $\mu m$ 以下 (個数%)
トナー 1	6.9	68.7
トナー 2	7.2	45.9
トナー 3	7.5	36.0
トナー 4	7.8	37.8
トナー 5	8.3	45.8
トナー 6	8.8	31.1
トナー 7	8.8	15.9

[0030] (Example of carrier production) To the Cu-Zn ferrite particle whose volume mean diameter is 65 micrometers, the solution in which the solvent was made to dissolve resin was covered using the spray drying method, and the carrier 1 was obtained so that thickness might be set to 2.1 micrometers in styrene-acrylic resin.

[0031] Furthermore, resin was covered using methyl methacrylate and cyclohexyl methacrylate, and the carrier 2 was obtained.

[0032] (Example of developer preparation) The developer was prepared using said toner and carrier. The example of

preparation is shown in the following table.

[0033]

[Table 2]

現像剤番号	トナー番号	キャリア番号
現像剤 1	トナー 2	キャリア 1
現像剤 2	トナー 3	キャリア 1
現像剤 3	トナー 4	キャリア 1
現像剤 4	トナー 5	キャリア 1
現像剤 5	トナー 6	キャリア 1
現像剤 6	トナー 7	キャリア 1
現像剤 7	トナー 6	キャリア 2
現像剤 8	トナー 7	キャリア 2

[0034] (Evaluation) The amorphous silicon photo conductor was used as a photo conductor, and the developer layer was evaluated using the image formation equipment set to 1.9mm in the gap of 3.8mm, a photo conductor, and developer support. The combination of an initial toner (developer) and a supply toner is shown in the following table 3. Evaluation carried out 10,000-sheet printing continuously in the high-humidity/temperature environment (33 degrees C / 80%RH), and compared transition of image concentration. Concentration carried out using the image of 1.40 as a manuscript, and evaluated also about fogging further. All evaluated concentration and fogging per 500 sheets. Concentration is relative reflection density which sets concentration of paper to 0, and is the relative concentration to which fogging set concentration of paper to 0.000 similarly. As an evaluation result, the maximum concentration difference and the maximum fogging concentration between 10,000 sheets were evaluated. For density measurement, it measured using Macbeth concentration meter RD-918.

[0035]

[Table 3]

(評価現像剤の組み合わせ)

評価番号	現像剤番号	補給トナー番号	D s 50 / D a 50	S 6.35 / A 6.35
本発明 1	現像剤 1	トナー 1	1.04	0.66
本発明 2	現像剤 2	トナー 2	1.04	0.78
本発明 3	現像剤 5	トナー 5	1.06	0.69
本発明 4	現像剤 6	トナー 5	1.06	0.33
本発明 5	現像剤 7	トナー 5	1.06	0.69
本発明 6	現像剤 8	トナー 5	1.06	0.33
比較例 1	現像剤 1	トナー 2	1.00	1.00
比較例 2	現像剤 3	トナー 2	1.08	0.82
比較例 3	現像剤 4	トナー 1	1.20	0.67
比較例 4	現像剤 2	トナー 5	0.87	0.79

[0036]

[Table 4]

(評価結果)

評価番号	最大反射濃度差	最大カブリ濃度
本発明 1	0.01	0.000
本発明 2	0.01	0.000
本発明 3	0.02	0.000
本発明 4	0.01	0.000
本発明 5	0.01	0.000
本発明 6	0.01	0.000
比較例 1	0.12	0.000
比較例 2	0.09	0.001
比較例 3	0.02	0.005
比較例 4	0.03	0.006

[0037] this inventions 1-6 -- both the maximum concentration difference and the maximum fogging concentration -- although -- it is satisfactory practically -- although a characteristic value is shown, it turns out that the examples 1-4 of a comparison have a problem in any they are at least, and it is not suitable for practical use.

[0038]

[Effect of the Invention] The image formation approach that generating of selection development can be prevented and an early image concentration fall and a fogging can be prevented by this invention in the image formation approach by the 2 component developing-negatives method using an insulating carrier can be proposed.

---

[Translation done.]